

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 416 427 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90116422.8

(51) Int. Cl.⁵: D21H 17/45

(22) Anmeldetag: 28.08.90

(30) Priorität: 02.09.89 DE 3929226

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.03.91 Patentblatt 91/11(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: Huth, Ullrich Hans, Dr.
Finkenweg 6
W-6073 Egelsbach(DE)
Erfinder: Kamutzki, Walter, Dr.
Am Bahnhof 15
W-6110 Dieburg(DE)(54) **Neutralleimungsmittel für Rohpapiermassen unter Verwendung von kationischen Kunststoffdispersionen.**

(57) Neutralleimung von Rohzellulosepulp in üblicher wäßriger Suspension bei neutralem pH-Wert zur Herstellung von geleimtem, säurefreiem Rohpapier durch Masseleimung unter Verwendung von wäßrigen kationischen Copolymerisatdispersionen mit einer Mindestkationenaktivität von 20 µmol/g Feststoff, wobei die kationische Ladung sich zu mehr als der Hälfte auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet, in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln, wobei das Gewichtsverhältnis des polymeren Retentionshilfsmittels zu dem kationischen Dispersionscopolymerisat bevorzugt 0,3:1 bis 0,005:1 beträgt, in einer Menge von bis zu 2 Gew.-% kationisches Dispersionscopolymerisat, bezogen auf das Trockengewicht der rohen Zellulosefasern. Die Masseleimung erfolgt durch intensive Vermischung der Neutralleimungsmittelkomponenten mit der rohen Zellulosefasersuspension mit der Maßgabe, daß entweder das polymere Retentionshilfsmittel zuerst zugesetzt und die kationische Kunststoffdispersion nachdosiert wird, oder daß die beiden Agenzien separat zur gleichen Zeit der Zellulosefasersuspension zudosiert werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, sowie nachfolgender Isolierung des säurefreien Rohpapiers in üblicher Weise, gegebenenfalls als Rohpapierbahnen oder Rohpapiertafeln, und Trocknung des massegeleimten neutralen Rohpapiers. Bei der erfindungsgemäßen Kombination mit dem polymeren Retentionshilfsmittel zeigt die kationische Kunststoffdispersion überraschenderweise eine synergistische Steigerung ihrer Masseleimungswirkung im neutralen pH-Bereich.

EP 0 416 427 A1

NEUTRALLEIMUNGSMITTEL FÜR ROHPAPIERMASSEN UNTER VERWENDUNG VON KATIONISCHEN KUNSTSTOFFDISPERSIONEN

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln zur Masseleimung von Rohpapiermassen bei neutralem pH-Wert.

Eine wichtige Verfahrensstufe bei der Herstellung von Papier ist bekanntlich die Leimung der Zellulosefasern bei der Rohpapierherstellung. Sie dient bei der Papiervorfertigung aus dem Zelluloserohmaterial u.a. dem Zweck, durch angemessene Hydrophobierung der Zellulosefasern das Papier besser beschreibbar und/oder bedruckbar zu machen. Als Papierleimungsmittel werden hierzu üblicherweise Harzleime auf der Basis von Kolophonium verwendet, die z.B. mittels Aluminiumsalzen aus der wäßrigen Phase des Zellulosefaserbreis (Papier-Pulp) ausgefällt werden, wobei sie auf die Zellulosefasern aufziehen. Danach können nach erfolgter Zugabe von Retentions- und Flockungsmitteln sowie gegebenenfalls von weiteren Hilfs- und/oder Füllstoffen zu dem Zellulosefaserbrei die beim Ausfällen des Harzleims hydrophobierten Zellulosefasern der wäßrigen Phase unschwer entzogen und in Form von Rohpapierbahnen gewonnen werden.

Diese Verfahrensweise führt bekanntlich aber zu erheblichen Abwasserproblemen und kann starke Korrosionen an den Papiermaschinen verursachen. Sie führt außerdem aufgrund von in der ausgefallenen Papiermasse enthaltenen sauren Bestandteilen zu unbefriedigenden Lagerungsstabilitäten beim fertigen Papier.

Das Bestreben der Papierhersteller, anstelle von Kaolin den Papierstreichmassen preisgünstigeres aber säureempfindliches Kalziumcarbonat als Füllmaterial zusetzen und außerdem auch Papierabfälle und Altpapier verwenden zu können sowie die geringere Lagerungsstabilität von Papier, dessen Rohleimung bei pH-Werten im sauren Bereich erfolgte, ließen verstärkt die Forderung nach sogenannten Neutraileimungsmitteln aufkommen, die ihre Wirkung möglichst bei einem pH-Wert von 7 entfalten können. Dabei wurde hinsichtlich einer weiteren Verfahrensrationalisierung die Notwendigkeit erkennbar, auch den Grad der Leimung lediglich durch Variation der verwendeten Menge an Neutraileimungsmittel dem jeweiligen Bedarf unmittelbar anpassen zu können.

Es wurden daher zur Herstellung von geleimtem Papier bei neutralem pH-Wert bereits kationische Polymerisatlösungen oder Polymerisatdispersionen eingesetzt, da durch die produktspezifische Substantivität polymerer kationischer Moleküle deren freiwilliges Aufziehen auf die Zellulosefasern bereits ohne vorherige Destabilisierung ihrer Lösung oder Dispersion erfolgen kann.

Aus der DE-AS 1 053 783 sind z.B. kationische Copolymerisate bekannt, die durch radikalisch initiierte Polymerisation in Substanz oder in Lösung oder in wäßriger Dispersion erhalten werden können. Sie enthalten Monomereinheiten aus Estern oder Amiden der Acryl- oder Methacrylsäure, die im Seitenkettenständigen Ester- oder Amidrest der Monomereinheiten mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung besitzen, die über eine Alkylengruppe an das Heteroatom der Ester- oder Amidgruppierung gebunden ist. Diese Copolymerisate können als comonomere Bestandteile ferner Monomereinheiten aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylidenchlorid, Styrol, Isobutylen, Butadien und Butylacrylat enthalten und werden zur Herstellung von Pressmassen, Folien, Fasern, Klebstoffen, Lacken, Textilhilfsmitteln etc. verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß praktisch alle in der DE-AS 1 053 783 angesprochenen kationischen Copolymerisatdispersionen für eine Verwendung als Papierleimungsmittel ungeeignet sind bzw. damit hergestelltes geleimtes Papier unbefriedigende Eigenschaften aufweist.

Aus der DE-PS 1 546 236 sind kationische Copolymerisatdispersionen bekannt, die zur Herstellung von geleimten Papieren verwendbar sind. Die Copolymerisate dieser Produkte enthalten 20 bis 60 Gew.-% Styrol und/oder Acrylnitril, 20 bis 60 Gew.-% (Meth-)Acrylsäureester und 5 bis 50 Gew.-% kationische Monomereinheiten aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen und quaternärem Stickstoffatom. Zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse sind von diesen Copolymerisaten jedoch solche mit Gehalten von mindestens 20 Gew.-% kationischen Monomereinheiten erforderlich, was in Anbetracht der begrenzten Verfügbarkeit und der hohen Gestehkosten der erforderlichen kationischen Ausgangsmonomeren einer breiten Verwendung ihrer Copolymerisate entgegensteht.

Aus der EP-PS 119 109 sind kationische Copolymerisatlatices bekannt, die als Papierleimungsmittel geeignet sein sollen. Die Copolymerisate dieser Produkte bestehen überwiegend aus Vinylestern, (Meth-)Acrylsäureestern, Vinylaromaten und 1 bis 20 Gew.-% zu kationischen Ladungsaufnahme befähigten, teilweise stickstoffhaltigen Monomereinheiten, bevorzugt auf Basis von (Meth-)Acrylamiden, die zum Teil quaternisiert sind. Sie enthalten auch nichtionogene oder kationische Emulgatoren. Im Hinblick auf einen eventuellen Einsatz dieser Produkte bei der Papierherstellung sind bisher jedoch keine Prüfungsergebnisse bekannt geworden.

Alle bisher als Ersatz für die sauren Harzleime als Papierleimungsmittel empfohlenen kationischen

Kunststoffdispersionen haben offensichtliche erhebliche Nachteile, die ihrer praktischen Anwendung als Papierleimungsmittel entgegenstehen. Sie benötigen zur Volleimung entweder einen zu hohen Anteil an kationischen Monomereinheiten, der als Kostenfaktor zu stark ins Gewicht fällt, oder sie erfordern zu hohe Einsatzmengen an Copolymerisat, z. B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf den Zelluloseanteil im Papier. Außerdem bieten die Produkte dem Papierhersteller nicht genügend Möglichkeiten, mit dem gleichen Leimungsmittel den Leimungsgrad des Papiers in dem erforderlichen Umfang zu beeinflussen.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Papierleimungsmittel zur Masseleimung von Papier bei neutralem pH-Wert verfügbar zu machen, das insbesondere eine kostengünstige Leimung ermöglicht, einfach anzuwenden ist und bereits mit geringen Aufwandsmengen zur Volleimung führen kann. Es soll dem Anwender durch einfache und geringe Änderungen, wie z.B. Konzentrationsvariationen, außerdem erlauben, auch zu Papier mit niederen Leimungsstufen gelangen zu können und ferner gleichzeitig die Trockenfestigkeit des roh gelemten Papiers ausreichend variieren zu können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man die vorgenannten Schwierigkeiten überwinden und vorteilhaft verwendbare wasserverdünnbare Leimungsmittel zur Masseleimung von Papier bei neutralem pH-Wert dadurch erhalten kann, daß man feinteilige wäßrige kationische Copolymerisatdispersionen mit spezifischen erfindungsgemäßen Eigenschaftsmerkmalen in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen als Neutralleimungsmittel für die Masseleimung von Rohpapiermassen in üblicher wäßriger Suspension bei neutralem pH-Wert zur Herstellung von säurefreiem Rohpapier, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige kationische Copolymerisatdispersionen mit einer Mindestkationenaktivität von 20 $\mu\text{mol/g}$ Feststoff (FS), wobei die kationische Ladung sich zu mehr als der Hälfte auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet, die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) der Dispersion unterhalb von 50 °C liegt, die Glasatemperatur T_g des Copolymerisats unterhalb von 70 °C und oberhalb von 0 °C liegt und der mittlere Teilchendurchmesser der kationischen Dispersionscopolymerisatpartikel unterhalb von 0,5 μm liegt, in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln, wobei das Gewichtsverhältnis des polymeren Retentionshilfsmittels zu dem kationischen Dispersionscopolymerisat vorzugsweise 0,3:1 bis 0,005:1 beträgt, bei einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 7,5 in einer Menge von bis zu 2 Gew.-% kationisches Dispersionscopolymerisat, bezogen auf das Trockengewicht der rohen Zellulosefasern, mit der rohen Zellulosefaserdispersion intensiv vermischt mit der Maßgabe, daß entweder das polymere Retentionshilfsmittel zuerst zugesetzt und die kationische Kunststoffdispersion nachdosiert wird, oder daß die beiden Agenzien separat zur gleichen Zeit der wäßrigen Zellulosefaserdispersion unter intensiver Durchmischung zudosiert werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, u.a. von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, und man anschließend aus der wäßrigen Suspension das säurefreie Rohpapier in üblicher Weise, vorzugsweise in Form von Rohpapierbahnen oder Rohpapiertafeln, isoliert und trocknet.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von gelemtem säurefreiem Rohpapier aus rohen Zellulosefasern in üblicher wäßriger Suspension unter Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen und polymeren Retentionshilfsmitteln als Neutralleimungsmittel bei pH-Werten von 6,5 bis 7,5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leimungsmittel, wie im vorstehenden Absatz spezifiziert, vorzugsweise bei normaler Temperatur, mit der wäßrigen Zellulosefaserdispersion intensiv vermischt, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, u.a. von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, und das gelemte säurefreie Rohpapier in üblicher Weise isoliert und trocknet.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist säurefreies, in der Masse gelemtes Rohpapier in Form von flächigen Bahnen, Tafeln oder Formkörpern oder in Form von Flocken oder Vliesen, hergestellt nach dem vorstehend angegebenen Verfahren, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, gegebenenfalls von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis.

Als polymere Retentionshilfsmittel kommen die als polymere Retentionsmittel und Entwässerungsbeschleuniger bekannten Produkte in den üblichen Aufwandsmengen, gegebenenfalls in Form ihrer wäßrigen Lösungen bzw. wäßrigen Verdünnungen, zur Anwendung. Diese werden entweder als solche gleichzeitig mit den erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen kationischen Copolymerisatdispersionen der wäßrigen Zellulosefaserdispersion, im neutralen pH-Wertbereich beigemischt, oder das Retentionshilfsmittel wird vordosiert und die kationische Copolymerisatdispersion wird danach beigemischt, wobei die letztere Variante bevorzugt ist.

Bei dieser kombinierten erfindungsgemäßen Anwendung von polymeren Retentionshilfsmitteln und erfindungsgemäßen kationischen Copolymerisatdispersionen resultiert überraschenderweise eine offensichtlich synergistische Effektivitätssteigerung bei der Papierleimung. Dies ermöglicht u.a. eine ausreichend

wirksame Anwendung von sehr kostengünstigen Aufwandsmengen an kationischen Monomereinheiten in den kationischen Dispersionscopolymerisaten bei gleichzeitig verbreiteter konzentrationsabhängiger Wirksamkeitsabstufung.

Bekanntlich dienen Retentionsmittel und Entwässerungsbeschleuniger bei üblicher Anwendung dem Zweck, die Faser-, Fein- und Füllstoffretention auf dem Papiermaschinensieb zu erhöhen. Ferner können bestimmte Produkttypen eine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit auf dem Sieb und in den Naßpressen sowie eine schnellere Trocknung der Papierbahn in der Trockenpartie bewirken, was zur Produktionssteigerung oder Energieeinsparung genutzt werden kann. Die Wirkung der höher- bis hochmolekularen Produkte beruht erfahrungsgemäß auf einer Verringerung des negativen Zeta-Potentials der Papierstoffsuspension und/oder auf der Brückenbildung zwischen Papierstoffpartikeln durch die Polymeren, wodurch in beiden Fällen eine Mikroflokkung der Papierstoffsuspension bewirkt wird. Ein wirksamer Papierleimungseffekt kann durch die alleinige Anwendung der polymeren Retentionshilfsmittel jedoch nicht erzielt werden. Um so überraschender war daher die offensichtlich synergistische Wirkungssteigerung bei der Papierleimung mit kationischen Kunststoffdispersionen durch die kombinierte Anwendung von polymeren Retentionshilfsmitteln und erfindungsgemäßen kationischen Copolymerisatdispersionen.

Als erfindungsgemäß zu verwendende polymere Retentionshilfsmittel kommen insbesondere infrage:

Polyamine, vorzugsweise höhermolekulare Polyalkylenpolyamine, insbesondere Polyäthylenimin, oder Umsetzungsprodukte, wie sie durch Vernetzung von Oligoaminen mit Dichloräthan, Epichlorhydrin oder Reaktionsprodukten aus Epichlorhydrin und Polyätherdiolen erhalten werden können; Polyamidamine, vorzugsweise Polyamidamine, wie sie durch Umsetzung von Adipinsäure mit Diäthylentriamin oder ähnlichen Polyaminen und Vernetzung mit den vorstehend genannten Vernetzern erhalten werden können; oder Umsetzungsprodukte auf Basis Äthylenimin/Adipinsäure/Polyamin/Epichlorhydrin.

Polyacrylamide, vorzugsweise hochmolekulare Polyacrylamide, wie z.B. anionisch modifizierte Acrylamid/Acrylsäure-Copolymere, kationisch modifizierte Copolymere aus Acrylamid mit Aminoacryl- und -methacrylsäureestern mit tertiären und quartären Aminfunktionen, kationaktive Produkte, entstanden durch MANNICH-Reaktion von Polyacrylamid-Homopolymerisaten;

Polysalze, z.B. Polymere oder Copolymere von Dialkyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC-Homo- oder -Copolymerisate), vorzugsweise Poly-DADMAC-Copolymerisate, mit Molekulargewichten im Bereich von 10^4 bis 10^6 , besonders bevorzugt 10^5 bis 10^6 , insbesondere Copolymerisate mit Vinylacetat und/oder Acrylamid und/oder N-Methylolacrylamid;

ferner ist homopolymeres Poly-DADMAC mit Molekulargewichten von vorzugsweise mindestens 10 000 besonders bevorzugt.

kationische Stärke, Guarderivate, kationischer Polyvinylalkohol.

Bevorzugt sind kationische polymere Retentionshilfsmittel.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Zellulosefaser-trockengewicht, Retentionshilfsmittel in Kombination mit einer kationischen Copolymerisatdispersion der Zellulosefaser-suspension zugegeben mit der Maßgabe, daß entweder das Retentionshilfsmittel als solches gleichzeitig mit der kationischen Copolymerisatdispersion zugesetzt wird, oder daß das Retentionshilfsmittel vordosiert und die kationische Copolymerisatdispersion danach zugegeben wird.

Da die erfindungsgemäß verwendeten polymeren Retentionshilfsmittel im allgemeinen kolloidale wäßrige Lösungen bilden können, können sie in Form von kolloidalen wäßrigen Lösungen vorteilhaft und vorzugsweise der Zellulosefaser-suspension beigemischt werden.

Als erfindungsgemäß für die Rohpapier-Masseleimung im neutralen pH-Bereich, vorzugsweise bei pH-Werten von 6,5 bis 7,5, zu verwendende wäßrige kationische Kunststoffdispersionen kommen prinzipiell alle wäßrigen kationisch geladenen Kunststoffdispersionen bzw. Polymerisatdispersionen infrage, vorzugsweise aber solche mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,5 μm und einer Mindestkationenaktivität von 20 bis 200 $\mu\text{mol/g}$ Feststoff (FS), wobei die kationische Ladung sich zu mehr als der Hälfte auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet, insbesondere solche, deren kationische Ladung sich zu 60 bis 90 % auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet. Das Molekulargewicht der Dispersionscopolymerisate ist nicht kritisch und kann vorzugsweise von 10 000 bis zu mehreren Millionen betragen. Auch niedrigere und höhere Molekulargewichte sind möglich. Im allgemeinen werden sie den Erfordernissen und Zielsetzungen angepaßt. Die Einsatzmenge der kationischen Kunststoffdispersionen in Kombination mit obengenannten Retentionshilfsmitteln beträgt vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-%, Dispersionscopolymerisatfeststoff (FS), bezogen auf das Trockengewicht der zur Leimung in der Zellulosefaser-suspension eingesetzten Zellulosefaser-masse bzw. Rohpapiermasse.

Besonders bevorzugt werden Retentionshilfsmittel und wäßrige kationische Kunststoffdispersion, bezogen auf den copolymeren Feststoffgehalt (FS) der kationischen Dispersion, im Gewichtsverhältnis von 0,2:1

bis 0,01:1 verwendet. Besonders bevorzugt sind ferner wäßrige kationische copolymerische Kunststoffdispersionen auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren, deren Dispersionscopolymerisatpartikel, bezogen in Gew.-% auf die Gesamtmenge an Monomereinheiten in dem Copolymerisat, aufgebaut sind aus:

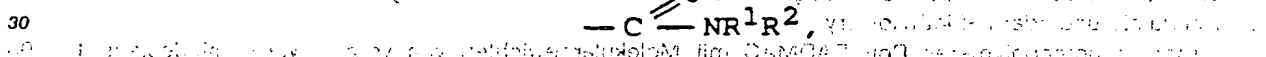
a) 60 bis 95 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylester von (C₁-C₁₈)-Monocarbonsäuren, vorzugsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylversat, Vinylaurat, Vinylstearat, (Meth-)Acrylester von (C₁-C₂₂)-Alkoholen, vorzugsweise Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Oktylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Vinylaromaten, vorzugsweise Styrol, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Ethylen, (Meth-)Acrylnitril, Diester von Maleinsäure und/oder Fumarsäure mit (C₁-C₁₈)-Alkoholen;

In einer besonders bevorzugten Variante besteht die Komponente a) bezogen auf die Komponente a), aus 50 bis 70 Gew.-% hydrophoben Monomeren aus der Gruppe (Meth-)Acrylnitril, Vinylaromaten, vorzugsweise Styrol und Vinyltoluol, sowie 25 bis 45 Gew.-% Estern der (Meth-)Acrylsäure, vorzugsweise Butylacrylat, Oktylacrylat, Butylmethacrylat, Oktylmethacrylat.

Ein weiteres erfindungswesentliches Merkmal besteht ferner darin, daß die erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen kationischen copolymerischen Kunststoffdispersionen eine minimale Filmbildungstemperatur (MFT) im Bereich von 0 bis 50°C besitzen und die Glasübergangstemperatur T_g des kationischen Dispersionscopolymerisats zwischen 10 und 65°C, vorzugsweise zwischen 20 und 50°C, liegt.

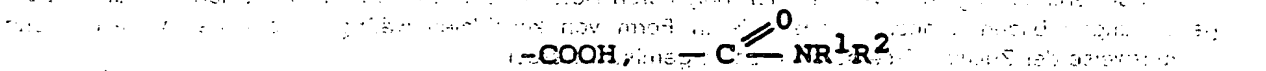
b) 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10, insbesondere 3 bis 7 Gew.-%, ethylenisch ungesättigten, salzbildenden, wasserlöslichen Monomeren mit Alkylammonium-, Alkylsulfonium- oder Alkylphosphoniumgruppen; vorzugsweise Alkylammoniumgruppen, insbesondere aus der Gruppe Trimethylammoniummethyl(meth-)acrylatchlorid, N-Acetamido-diethyl-aminoethyl(meth-)acrylat-chlorid, (Meth-)Acrylamidopropyltrimethylammonium-chlorid, (Meth-)Acrylamidoethyltrimethylammonium-bromid, Trimethylammoniumneopentyl(meth-)acrylat-chlorid, Diallyl-dimethylammonium-chlorid, Diallyl-butylmethyllammonium-bromid;

c) 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einem funktionellen Rest

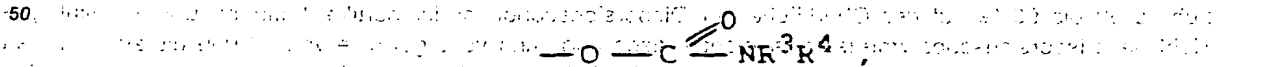


worin die Substituenten R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und mindestens einer für eine durch (C₁-C₆)-Alkyl verätherte oder nicht verätherte (C₁-C₆)-Alkylgruppe steht, vorzugsweise aus der Gruppe: N-Methylol(meth-)acrylamid, Dimethylol(meth-)acrylamid, N-Methoxymethyl(meth-)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth-)acrylamid, N-Isobutoxymethyl(meth-)acrylamid, N-(3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-(meth-)acrylamid, wobei N-Methylolacrylamid, N-Methoxymethylmethacrylamid und N-Butoxymethylmethacrylamid besonders bevorzugt sind;

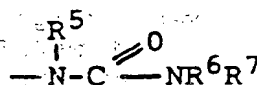
d) 0 bis 5 Gew.-% weiteren, von a) bis c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Resten aus der Gruppe



wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für H, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₅-C₇)-Cycloalkyl oder (C₆-C₁₈)-Aralkyl stehen, -OH, -Si(OR)₃, wobei R für (C₁-C₄)-Alkyl oder mit (C₁-C₄)-Alkyl veräthertem (C₁-C₄)-Hydroxyalkyl oder für Acetyl steht und die drei Substituenten R gleich oder verschieden sein können;



wobei R³, R⁴ gleich oder verschieden sein können und für (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₅-C₇)-Cycloalkyl oder (C₆-C₁₂)-Aryl bzw. Aralkyl stehen;



- 5 wobei R^5 , R^6 , R^7 gleich oder verschieden sein können und für H , (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_5-C_7) -Cycloalkyl oder (C_6-C_{12}) -Aryl bzw. Arylalkyl stehen, abgesehen von solchen, die vorzugsweise Monomere aus der Gruppe ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie der Halbestere dieser zweiwertigen
- 10 Carbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten (C_1-C_{18}) -Alkoholen, ethylenisch ungesättigter Amide, insbesondere Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Butylmethacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-Cyclohexylmethacrylamid, N-Benzylmethacrylamid, Diacetonylacrylamid, Methacrylamidoglykoläthernethyläthern, ethylenisch ungesättigter Hydroxyalkylester, insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Polyglykoläther der Acryl- oder Methacrylsäure mit 2 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Polypropylenglykoläther der Acryl- oder Methacrylsäure mit 2 bis 50 Propylenoxideinheiten, wobei die Endgruppe der Polyalkylenglykolätherreste mit einem Alkyl- oder Arylrest veräthert sein kann, ethylenisch ungesättigter Silane, insbesondere Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan, Vinyltriacetoxysilan,
- 20 ethylenisch ungesättigter Urethane, insbesondere N-Methylcarbamidoethylmethacrylat, N-Butylcarbamidoisopropylmethacrylat, N-Oktadecylcarbamidoethylacrylat, N-Phenylcarbamidoethylmethacrylat, N-Cyclohexylcarbamidoethylacrylat, ethylenisch ungesättigter Harnstoffe, insbesondere 2-Methacryloylethylharnstoff, 2-Oktylmethacryloylethylharnstoff, 2-Phenylmethacryloylethylharnstoff, ethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren bzw. Sulfonsäurederivate, insbesondere Ethylensulfonsäure, (3-Sulfopropyl)methacrylsäureester oder Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure bzw. deren Salze, vorzugsweise Alkali- oder Ammoniumsalze,
- 30 ethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren, insbesondere Vinylphosphonsäure oder Acrylamidomethylpropanphosphonsäure bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze, e) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten fluorhaltigen Monomeren, vorzugsweise Acryl- oder Methacrylester von teil- oder perfluorierten (C_1-C_{18}) -Alkoholen, teil- oder perfluorierte (C_2-C_{18}) -Alkylene, insbesondere aus der Gruppe Methacrylsäure-2,2,3,4,4-hexafluorbutylester, Methacrylsäure-2,2,3,3-tetrafluorpropylester oder Perfluorhexylethylen,
- 35 f) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindungen, vorzugsweise aus der Gruppe Vinylmethylketon, Acrolein, Crotonaldehyd, Allylacetoacetat, Acetoacetoxyethyl(meth-)acrylat, g) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten und zur Vernetzung befähigten Monomeren, vorzugsweise aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten oder multifunktionellen Monomeren, insbesondere Divinylbenzol, Diallylphthalat, Butandiol-diäcrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Bisphenol-A-diethylenglykoldimethacrylat, Triallylcyanurat, Methylen-bis-methacrylamid, und die Dispersionen außerdem
- 40 h) 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten in dem Copolymerisat, Emulgatoren und/oder gegebenenfalls Schutzkolloide, vorzugsweise aus der Gruppe der kationischen, amphoteren und insbesondere der nichtionogenen Tenside und/oder Schutzkolloide, enthalten.

Besonders bevorzugt sind solche kationischen Dispersionscopolymerisate, die als Monomereinheiten Styrol/Butylacrylat, Triäthylammoniumalkyl(meth)acrylatchlorid und N-Methylol(meth-)acrylamid enthalten.

Als Emulgatoren, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen kationischen Copolymerisatdispersionen, vorzugsweise bei der Emulsionspolymerisation der Comonomeren, eingesetzt werden, kommen übliche nichtionogene Emulgatoren in Frage, insbesondere nichtionogene Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der Umsetzungsprodukte von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aliphatisch-aromatischen, aromatischen Carbonsäuren, Alkoholen, Phenolen, Aminen mit Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, sowie Blockcopolymerisate aus verschiedenen Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid.

Bevorzugte Emulgatoren sind ferner z.B. primäre, sekundäre und tertiäre Fettamine in Kombination mit organischen oder anorganischen Säuren sowie außerdem tensioaktive quaternäre Alkylammoniumverbindungen. Auch amphotere Tenside mit zwitterionischer Struktur, beispielsweise vom Betaintyp wie Alkylami-

dopropylbetaine, kommen infrage. Besonders bevorzugte Emulgatoren sind nichtionogene Tenside, insbesondere Alkyl- und Alkylarylpolyglykoether mit 15 bis 50 Ethylenoxideinheiten. Die genannten Emulgatoren können sowohl einzeln als auch in Kombination untereinander oder miteinander eingesetzt werden. Die Menge der zu verwendenden Emulgatoren richtet sich nach den gewünschten Dispersionseigenschaften und beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 6, besonders bevorzugt 0,3 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten in dem Copolymerisat.

Als Schutzkolloide kommen vorzugsweise solche auf der Basis von hochmolekularen organischen Verbindungen infrage, die Hydroxyl-, Amino- oder Ammoniumgruppen besitzen und wasserlöslich oder wasserdispersierbar sind, dabei im wesentlichen keine oder keine ausgeprägte Grenzflächenaktivität enthalten und ein ausgeprägtes Dispergiervermögen besitzen. Bevorzugte Schutzkolloide sind z.B. kationische Polyelektrolyte, beispielsweise Poly-diallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC), Zelluloseäther, Polyvinylalkohole, Polysaccharide (Chitosan, Stärke), Polyvinylpyrrolidone, wobei diese Verbindungen bevorzugt durch Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen substituiert sein können. Die letzteren Gruppen können z.B. durch Substitution mittels Kationisierungsreagenzien wie z.B. Glycidyltrimethylammoniumchlorid, in die zugrunde liegenden Makromoleküle eingeführt werden. Kationische Polyvinylalkohole können z.B. auch durch Verseifen entsprechender amino- und/oder ammoniumgruppenhaltiger Vinylacetatcopolymersate erhalten werden. Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind kationisch modifizierte Polysaccharide und kationische Polyelektrolyte. Die zu verwendenden Schutzkolloidmengen richten sich nach den gewünschten Dispersionseigenschaften, insbesondere der Feinteiligkeit der Dispersionspartikel. Bevorzugt werden bei der Emulsionspolymerisation gegebenenfalls Schutzkolloidmengen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Kunststoffdispersionen können durch übliche Emulsionspolymerisation nach dem Zulauf- oder Voremulsonsverfahren vorzugsweise bei 20 bis 100 °C, insbesondere bei 50 bis 90 °C, hergestellt werden. Dabei kann in üblicher Weise ein Teil des Monomeren gemisches in der wässrigen Flotte vorpolymerisiert und der Rest des Monomeren gemisches unter Aufrechterhaltung der Reaktion bei der Reaktionstemperatur kontinuierlich zudosiert werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Kunststoffdispersionen besitzen eine hohe Kationenaktivität, von vorzugsweise mindestens 20 bis 200 µmol/g Feststoff (FS), gemessen bei pH 7, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn mehr als die Hälfte, insbesondere 60 bis 90 %, der kationischen Ladungen sich auf der Oberfläche der Copolymerisatpartikel befindet.

Ein hoher Gehalt an kationischer Oberflächenladung kann z.B. dadurch erzielt werden, daß man die vorstehend unter b) genannten kationischen, salzartigen, ethylenisch ungesättigten, quaternären Monomeren, vorzugsweise Alkylammoniumverbindungen, während der Copolymerisation in ungleichmäßigen Mengen zudosiert, vorzugsweise größere Mengen mit dem Monomeren gemisch am Anfang der Copolymerisation. Die Messung der Kationenaktivität und des kationischen Oberflächenladungsanteils kann z.B. titrimetrisch in bekannter Weise erfolgen (vgl. W. Schempp und H.T. Trau, Wochenblatt für Papierfabrikation 19, 1981, S. 726-732, oder J.P. Fischer und K. Löhr in G.D. Parfitt und A.V. Patsis, Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 8, S. 227-249, Marcel Dekker, Inc., New York, April 1986).

Der Feststoffgehalt (FS) der erfindungsgemäß verwendeten kationischen Kunststoffdispersionen liegt in dem für Dispersionen üblichen Bereich. Zur Anwendung in dem Zellulosefaserbrei wird der Feststoffgehalt vorzugsweise auf Werte von 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoffdispersion, eingestellt. In diesen bevorzugten Feststoffkonzentrationsbereichen besitzen die erfindungsgemäßen kationischen Dispersionen eine niedrige Viskosität und entwickeln bei der Anwendung praktisch keinen störenden Schaum.

Im Gegensatz zu den erfindungsgemäß verwendeten polymeren Retentionshilfsmitteln, die kolloidale wässrige Lösungen bilden können, sind die aus den erfindungsgemäß verwendeten wässrigen kationischen Kunststoffdispersionen isolierbaren Dispersionscopolymerisate in Wasser nicht löslich.

Bei der Herstellung der kationischen Kunststoffdispersionen durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation in wässrigem Milieu können zur Auslösung der Copolymerisation alle in der Emulsionspolymerisation üblichen, vorzugsweise wasserlöslichen und Radikalketten initiiierenden Systeme, die auch anionischer Natur sein können, verwendet werden. Bevorzugte Initiatoren sind z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutylamidin)-dihydrochlorid, 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), H₂O₂, tert.-Butylhydroperoxid, Persulfate wie Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Redox-Systeme wie H₂O₂/Ascorbinsäure, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen mehrwertiger Metallsalze, wie z. B. Eisen(II)-sulfat, als Aktivator, ferner energiereiche Strahlung sowie übliche Photoinitiatoren. Vorzugsweise werden Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) verwendet.

Zur Molekulargewichtssteuerung können bei der Emulsionspolymerisation auch übliche Regler, wie z.B.

Merkaptane oder Halogenkohlenwasserstoffe zur Molekulargewichtserniedrigung, oder aber gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, mehrfach ethylenisch ungesättigte oder mehrfachfunktionelle und zur Vernetzung befähigte Verbindungen, wie z.B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiolmethacrylat, Butandiolacrylat, Triallylcyanurat, Melamin, Isocyanatoethylmethacrylat zur Molekulargewichtserhöhung verwendet werden.

Zur Qualitätsprüfung und Bewertung der erfindungsgemäß verwendeten Papierleimungsmittel werden Papierprüfblätter aus mit dem zu prüfenden Leimungsmittel behandeltem Rohpapier in üblicher Weise hergestellt (Herstellung gemäß Merkblatt V/8/116 vom 26.11.1976 des Vereins Deutscher Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure). Die Trocknung der Prüfblätter wird auf einem dampfbeheizten Zylindertrockner mit Filzbespannung durchgeführt. Zur Nachkonditionierung werden die Prüfblätter noch 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Von den hierbei erhaltenen geleimten Prüfblättern wird der Leimungsfaktor f bestimmt, der nach folgender Formel berechnet werden kann:

15

$$f = \frac{\text{Zeit} \times 100}{\left[\frac{\text{Flächengewicht}}{10} \right]^2 \times 560} \quad (I)$$

Die Werte des Leimungsfaktors f werden wie folgt bewertet:

- > 20 bis 20 = hochgeleimtes Papier (Volleimung der Zellulosefasern)
- 20 bis 10 = gutgeleimtes Papier
- 10 bis 5 = mittelmäßig geleimtes Papier
- 5 bis 1 = schlecht geleimtes Papier
- 1 bis < 1 = ungeleimtes Papier

Die in der Formel I enthaltende Größe "Zeit" ist die Zeit in Sekunden, die eine Prüftinte (nach DIN 53 126) bei Einwirkung auf das Papier unter konstantem Druck und ohne hemmende Einflüsse von der ersten Berührung bis zum ersten Anzeichen des Durchdringens der Papierprobe benötigt. Sie wird mit Hilfe des Leimungsgradprüfgerätes PLG-e (Firma Schröder, Weinheim) ermittelt, welches das durch das Eindringen der Tinte in das Papier sich verändernde Reflexionsvermögen fotoelektrisch in Abhängigkeit von der Zeit registriert.

Die Bestimmung des Trocken- und des Naßbruchwiderstandes [N] erfolgt nach DIN 53112, wobei jedoch die Wässerungszeit von 24 Stunden auf 1 Stunde reduziert wird.

Die Berstfestigkeit nach Mullen kann nach DIN 53 141 ermittelt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

40

Beispiel 1

In einem 2 l Rührreaktor wird eine Mischung aus 7,5 g Nonylphenolpolyglykoether mit 30 Ethylenoxid-einheiten (30 EO), 37,5 g Methacrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC) (50 gew.-%ig, wäßrig), 39,0 g N-Methylolacrylamid (48 gew.-%ig, wäßrig) und 892 g entsalztes Wasser (E-Wasser) vorgelegt. Nach weiterer Zugabe von 37,5 g einer Monomerenmischung aus 37,5 g Styrol, 150 g Methylmethacrylat 187,5 g Butylacrylat und 3,75 g Ethylenglykoldimethacrylat wird die Mischung auf 90°C erwärmt und die Polymerisation durch Zugabe von 2,5 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 15 g 30 gew.-%iges wäßriges H_2O_2 gestartet. Anschließend wird der Rest der Monomerenmischung innerhalb von 2 Stunden bei 35°C zudosiert. Nach dem Ende der Zudosierung werden 10 g 30 gew.-%iges wäßriges H_2O_2 und 2,5 g 1 gew.-%ige wäßrige $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zugesetzt, das Gemisch 1 Stunde bei 90°C nachpolymerisieren lassen und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Umsatz der eingesetzten Monomerenmenge ist praktisch quantitativ und die resultierende kationische Copolymerisatdispersion wird koagulatfrei erhalten. Sie besitzt einen Feststoffgehalt (FS) von 30 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, und eine Kationenaktivität von 153 $\mu\text{mol/g}$ FS, wovon 100 μmol auf die äußere Kationenaktivität entfallen. Die Glasatemperatur (T_g) des Copolymerisats beträgt +20°C und die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) der Dispersion liegt bei +10°C.

Beispiele 2 - 4

Beispiel 1 wird jeweils wiederholt, jedoch mit verschiedenen Abänderungen. So werden die Mengenverhältnisse bei den Comonomeren variiert und es werden als Polymerisationsinitiator anstelle des $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2]$ -Katalysators äquivalente Mengen 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) (AVS) verwendet und dem jeweiligen Monomergemisch zugemischt. Die Nachpolymerisation wird in allen Beispielen 2 bis 4 wie in Beispiel 1 initiiert.

In der Tabelle I sind die Mengenverhältnisse der Comonomeren in den kationischen Copolymerisatdispersionen der Beispiele 1 bis 4 in Gew.-%, jeweils bezogen auf den kationischen Copolymerisatanteil, der Emulgatoranteil in Gew.-%, bezogen auf den Copolymerisatanteil, der Feststoffgehalt (FS) der Dispersion in Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, die Gesamt-Kationenaktivität des Copolymerisats in $\mu\text{mol/g}$ FS bei pH 7 und der Anteil der äußeren Kationenaktivität an der Gesamtkationenaktivität, sowie die Glasstemperatur T_g des Copolymerisats, differentialthermoanalytisch ermittelt (DSC-Messung), zusammengefaßt angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß die Mengenverhältnisse bei den Comonomeren variiert und das Methylmethacrylat ganz weggelassen wird. Als Polymerisationsinitiatoren werden die gleichen wie in den Beispielen 2 bis 4 verwendet. Die Zahlenwerte sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt wiedergegeben. Die resultierende kationische Copolymerisatdispersion ist nicht erfindungsgemäß, da sie u.a. eine zu hohe T_g von 73°C besitzt. Außerdem ist die äußere Kationenaktivität zu niedrig.

25

30

35

40

45

50

55

TABELLE 1

Kationische Copolymerisatdispersionen									
Beisp. Nr.	Anteil der Monomereinheiten im Copolymerisat und Anteil der Hilfsmittel (Gew.-%)				Emulg./Schutzk.	(Gew.-%)	Dispersioneigenschaften		
	Methylmethacrylat	Butylacrylat	Styrol	MARTAC ¹⁾	N-MAA ²⁾		Kationenaktivität μmol/g FS bei pH 7	T _g (°C)	MFT (°C)
1	36	45	9	4,5	4,5	0,9 EGDMA ³⁾	gesamt 153	20	10
2		45,2	45,2	4,5	4,5	0,5 DMANPA ⁵⁾	110	17	
3		34,1	54,5	4,5	4,5	2,3 HFBMA ⁶⁾	129	31	
4		36,4	54,5	4,5	4,5		107	33	
Vgl.-beisp. Nr. 1		18,2	72,7	4,5	4,5		138	65	73

1) Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid

2) N-Methylacrylamid

3) Ethylenglykoldimethacrylat

4) Oxethyliertes Nonylphenol (mit ca. 30 Ethylenoxideinheiten)

5) Dimethylaminneopentylacrylat

6) Hexafluorbutylmethacrylat

Beispiele 5 - 8

5

Mit den nach den Beispielen 1 - 4 erhaltenen erfindungsgemäßen wäßrigen kationischen copolymeren Kunststoffdispersionen werden sowohl unter alleiniger nicht erfindungsgemäßer Anwendung von jeweils verschiedenen Einsatzmengen kationischer Copolymerisatdispersion (1 Gew.-%, 2,5 Gew.-%, 5 Gew.-% kationischer Copolymerisat-Feststoff (KATCO-FS), bezogen auf das Rohzellulosestrockengewicht) als auch unter erfindungsgemäß kombinierter Anwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen kationischen copolymeren Kunststoffdispersionen mit einer Einsatzmenge von jeweils 1 Gew.-% kationischem Copolymerisat-Feststoff (KATCO-FS), bezogen auf das Rohzellulosestrockengewicht, zusammen mit jeweils 0,1 Gew.-% Poly-diallyldimethylammoniumchlorid (100 %ig) (= Poly-DADMAC), bezogen auf das Rohzellulosestrockengewicht, wobei die Zugabe der genannten Mittel zu dem zu leimenden Rohzellulosebrei bei pH 7 erfolgt, jeweils Rohpapier-Prüfblätter in üblicher Weise gemäß Merkblatt V/8/116 vom 26.11.1976 des Vereins Deutscher Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure hergestellt. Dabei werden dem wäßrigen Zellulosefaserbrei zuerst das Poly-DADMAC als wäßrige Lösung unter Rühren beigemischt und die wäßrige kationische Copolymerisatdispersion jeweils danach unter Rühren zudosiert und die Rohpapier-Prüfblätter in üblicher Weise gewonnen und konditioniert. Auch das gleichzeitige Zudosieren beider Agenzien (Retentionshilfsmittel und wäßrige kationische Copolymerisatdispersion) über getrennte Zuläufe ergibt praktisch die gleichen vorteilhaften Resultate.

20

An den erhaltenen Rohpapier-Prüfblättern werden jeweils der Leimungsfaktor (f), der Naßbruchwiderstand [N] und der Trockenbruchwiderstand [N] ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt wiedergegeben.

25

Vergleichsbeispiele 2 - 4

In analoger Weise zu den Beispielen 5 - 8 werden vergleichsweise auch die nicht-erfindungsgemäße wäßrige kationische Copolymerisatdispersion des Vergleichsbeispiels 1 sowohl für sich allein als auch in Kombination mit Poly-DADMAC anwendungstechnisch auf seine Leimungswirkung in wäßrigem Zellulosefaserbrei bei pH 7 geprüft und die entsprechenden Kenndaten an den resultierenden Rohpapier-Prüfblättern ermittelt (Vergleichsbeispiel 2). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt wiedergegeben. In dem Vergleichsbeispiel 3 werden Rohpapier-Prüfblätter unter alleinigem Zusatz von 0,1 Gew.-% Poly-DADMAC ohne kationische Copolymerisatdispersion, und in dem Vergleichsbeispiel 4 ohne Zusatz von Poly-DADMAC und ohne Zusatz von kationischer Copolymerisatdispersion hergestellt. Die entsprechenden Qualitätsprüfungsergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

40

45

50

55

TABELLE 2

Qualitätsprüfung von Rohpapier-Prüfblättern aus der Rohpapier-Masseleimung mit kationischen Copolymerisatdispersionen.

Beisp. Nr.	Kationische Copolymerisat- dispersion aus Beisp.-Nr.	Einsatzmenge an kationischem Copolymerisat (% KATCO) in Gew.-% und an Polydiallyldimethyl- ammoniumchlorid (% P-DADMAC) in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Rohzellulosestrockengewicht, bei der Rohpapier-Masseleimung				
		1% KATCO	2,5% KATCO	5% KATCO	1% KATCO + 0,1% P-DADMAC	0,1% P-DADMAC 0% KATCO
Leimungsfaktor (r)						
5	1	4	27	> 40	> 40	
6	2	10	> 40	> 40	> 40	
7	3	16	> 40	> 40	> 40	
8	4	18	> 40	> 40	> 40	
Vgl.-bsp. 2	Vgl.-bsp. 1	0,1	0,2	10	0,4	
Vgl.-bsp. 3					1	
Vgl.-bsp. 4						< 1
Naßbruchwiderstand [N]						
5	1	1,3	2,3	4,7	1,3	
6	2	2,7	5,1	8,3	2,7	
7	3	3,0	7,0	9,9	2,9	
8	4	3,2	6,8	10,9	3,6	

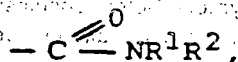
Fortsetzung Tabelle 2

Beisp. Nr.	Kationische Copolymerisat- dispersion aus Beisp.-Nr.	Einsatzmenge an kationischem Copolymerisat (% KATCO) in Gew.-% und an Polydiallyldimethyl- ammoniumchlorid (% P-DADMAC) in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Rohzelluloseflockengewicht, bei der Rohpapier-Masseleimung					
		1% KATCO	2,5% KATCO	5% KATCO	1% KATCO + 0,1% P-DADMAC	0,1% P-DADMAC 0% KATCO	0% KATCO 0% P-DADMAC
Naßbruchwiderstand [N]							
Vgl.-bsp. 2	Vgl.-bsp. 1	1,1	1,5	2,8	1,3	< 1	< 1
Vgl.-bsp. 3							
Vgl.-bsp. 4							
Trockenbruchwiderstand [N]							
5	1	42	40	40	36		
6	2	48	47	48	44		
7	3	47	50	50	42		
8	4	47	48	51	46		
Vgl.-bsp. 2	Vgl.-bsp. 1	42	39	42	39	40	41
Vgl.-bsp. 3							
Vgl.-bsp. 4							

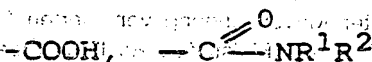
Wie den Ergebnissen in Tabelle 2 entnommen werden kann, wird mit der Kombination aus 1 Gew.-% erfindungsgemäßem kationischem Dispersionscopolymerisat und 0,1 Gew.-% Poly-DADMAC u.a. ein gleich guter Leimungsfaktor (f), nämlich eine Volleimung der Zellulosefasern, erhalten wie mit 2,5 bis 5 Gew.-% erfindungsgemäßem kationischem Dispersionscopolymerisat allein ohne das Retentionshilfsmittel Poly-DADMAC. Es tritt hier bei der Leimung offensichtlich eine synergistische Wirkungssteigerung zutage, die außerordentlich überraschend und aus dem Stand der Technik nicht herleitbar ist. Auch die erfindungsgemäßen Naß- und Trockenbruchwiderstandswerte [N] sind überraschenderweise deutlich vorteilhafter als die nicht-erfindungsgemäßen bei vergleichbaren Leimungsfaktoren (f).

Ansprüche

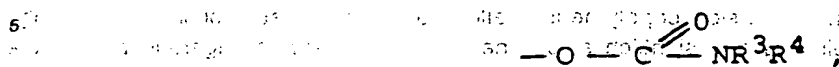
1. Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen als Neutralleimungsmittel für die Masseleimung von Rohpapiermassen in üblicher wäßriger Suspension bei neutralem pH-Wert zur Herstellung von säurefreiem Rohpapier, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige kationische Copolymerisatdispersionen mit einer Mindestkationenaktivität von 20 µmol/g Feststoff (FS), wobei die kationische Ladung sich zu mehr als der Hälfte auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet, die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) der Dispersion unterhalb von 50 °C liegt, die Glasübergangstemperatur T_g des Copolymerisats unterhalb von 70 °C und oberhalb von 0 °C liegt und der mittlere Teilchendurchmesser der kationischen Dispersionscopolymerisatpartikel unterhalb von 0,5 µm liegt, in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln, wobei das Gewichtsverhältnis des polymeren Retentionshilfsmittels zu dem kationischen Dispersionscopolymerisat vorzugsweise 0,3:1 bis 0,005:1 beträgt, bei einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 7,5 in einer Menge von bis zu 2 Gew.-% kationisches Dispersionscopolymerisat, bezogen auf das Trockengewicht der rohen Zellulosefasern, mit der rohen Zellulosefaserdispersion intensiv vermischt mit der Maßgabe, daß entweder das polymere Retentionshilfsmittel zuerst zugesetzt und die kationische Kunststoffdispersion nachdosiert wird, oder daß die beiden Agenzien separat zur gleichen Zeit der wäßrigen Zellulosefaserdispersion unter intensiver Durchmischung zudosiert werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, gegebenenfalls von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, und man anschließend aus der wäßrigen Suspension das säurefreie Rohpapier in üblicher Weise, vorzugsweise in Form von Rohpapierbahnen oder Rohpapiertafeln, isoliert und trocknet.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Retentionshilfsmittel aus der Gruppe Polyamine, Polyamidoamine, Polyacrylamide die kationisch modifiziert sein können, polymere oder copolymere Polysalze auf Basis von Diallyldimethylammoniumchlorid, kationische Stärke, Guarderivate, kationischer Polyvinylalkohol, verwendet.
3. Ausführungsform nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige kationische copolymere Kunststoffdispersionen auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet, deren Dispersionscopolymerisatpartikel, bezogen in Gew.-% auf die Gesamtmenge an Monomereinheiten in dem Copolymerisat, aufgebaut sind aus
 - a) 60 bis 95 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylester von (C₁-C₁₈)-Monocarbonsäuren, (Meth-)Acrylester von (C₁-C₂₂)-Alkoholen, Vinylaromaten, Vinylchlorid, Ethylen, (Meth-)Acrylnitril, Diester von Maleinsäure und/oder Fumarsäure mit (C₁-C₁₈)-Alkoholen,
 - b) 2 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten, salzbildenden, wasserlöslichen Monomeren mit Alkylammonium-, Alkylsulfonium- oder Alkylphosphoniumgruppen, vorzugsweise Alkylammoniumgruppen,
 - c) 2 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einem funktionellen Rest



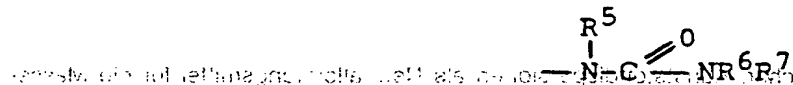
- 50 worin die Substituenten R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und mindestens einer für eine durch (C₁-C₆)-Alkyl verätherte oder nicht verätherte (C₁-C₆)-Alkylolgruppe steht,
- d) 0 bis 5 Gew.-% weiteren, von a) bis c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Resten aus der Gruppe



wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für H, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₅-C₇)-Cycloalkyl oder (C₆-C₁₈)-Aralkyl stehen, -OH, -Si(OR)₃, wobei R für (C₁-C₄)-Alkyl oder mit (C₁-C₄)-Alkyl veräthertem (C₁-C₄)-Hydroxyalkyl oder für Acetyl steht und die drei Substituenten R gleich oder verschieden sein können,



wobei R³, R⁴ gleich oder verschieden sein können und für (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₅-C₇)-Cycloalkyl oder (C₆-C₁₂)-Aryl bzw. Aralkyl stehen,



wobei R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sein können und für H, (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₅-C₇)-Cycloalkyl oder (C₆-C₁₂)-Aryl bzw. Aralkyl stehen, vorzugsweise Monomere aus der Gruppe ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und der Halbester zweiwertiger ungesättigter Carbonsäuren mit (C₁-C₈)-Alkoholen, ethylenisch ungesättigter Amide, ethylenisch ungesättigter Hydroxyalkylester, wobei die Endgruppe von Estern mit Polyalkylenglykolätherresten mit einem Alkyl- oder Arylrest veräthert sein kann, ethylenisch ungesättigter Silane, ethylenisch ungesättigter Urethane, ethylenisch ungesättigter Harnstoffe, ethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren bzw. Sulfonsäurederivate, ethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze,

e) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten fluorhaltigen Monomeren, vorzugsweise Acryl- oder Methacrylester von teil- oder perfluorierten (C₁-C₈)-Alkanolen, teil- oder perfluorierte (C₂-C₁₈)-Alkylene,

f) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindungen, vorzugsweise aus der Gruppe Vinylmethylketon, Acrolein, Crotonaldehyd, Allylacetacetat, Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat,

g) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten und zur Vernetzung befähigten Monomeren, vorzugsweise aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten oder multifunktionellen Monomeren, insbesondere Divinylbenzol, Diallylphthalat, Butandioldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Bisphenol-A-diethylenglykoldimethacrylat, Triallylcyanurat, Methylen-bis-methacrylamid, und die Dispersionen außerdem

h) 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten in dem Copolymerisat, Emulgatoren und/oder gegebenenfalls Schutzkolloide, vorzugsweise aus der Gruppe der kationischen, amphoteren und insbesondere der nichtionogenen Tenside und/oder Schutzkolloide, enthalten

4. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,05 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Rohzellulose-trockengewicht, polymeres Retentionshilfsmittel verwendet.

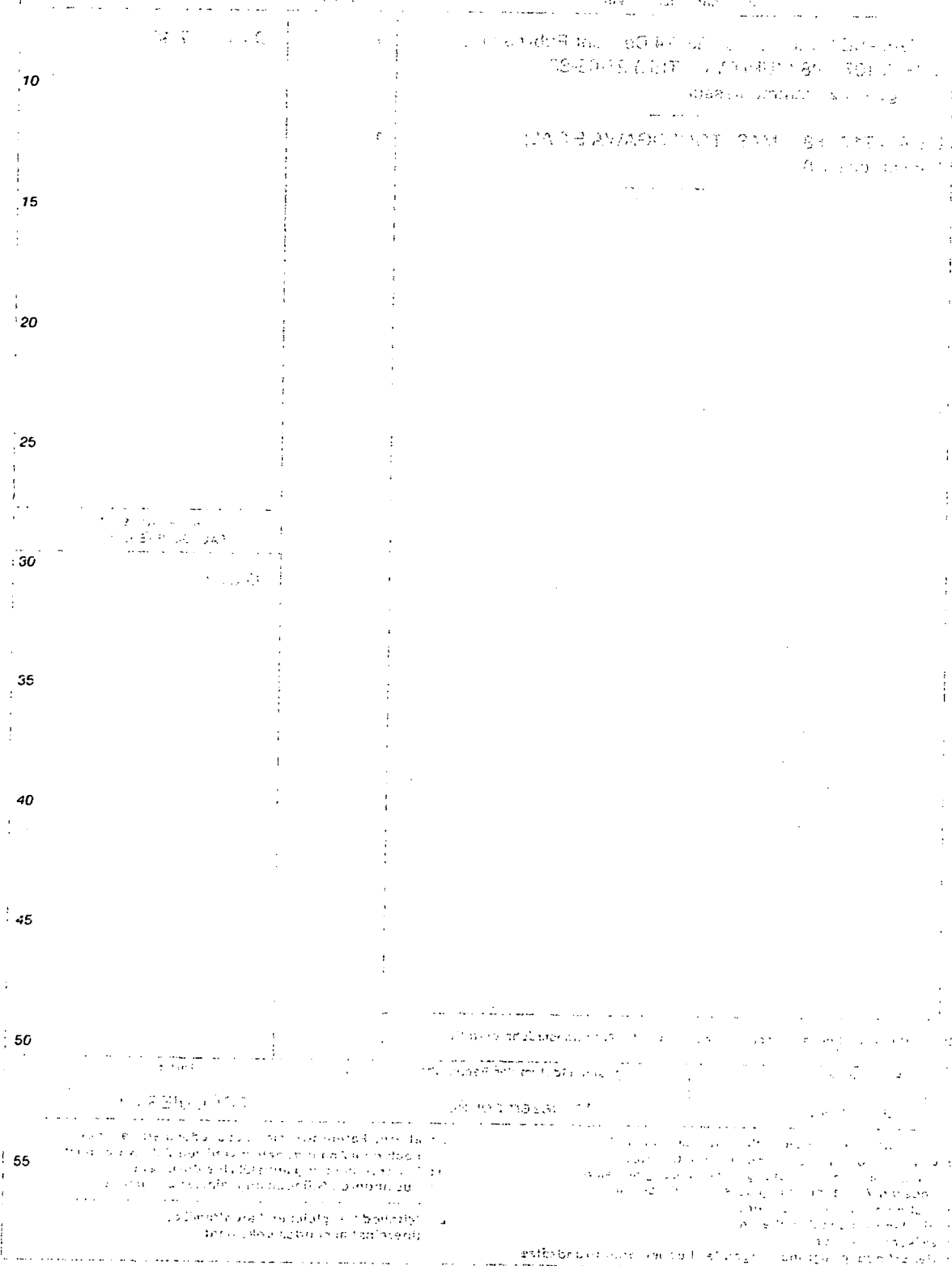
5. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige kationische Copolymerisatdispersion eine Mindestkationenaktivität von 20 bis 200 µmol/g FS, vorzugsweise von 50 bis 200 µmol/g FS, besitzt und sich 60 bis 90 % der kationischen Ladung auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befinden.

6. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 1 Gew.-% kationisches Dispersionscopolymerisat, bezogen auf das Trockengewicht der Rohzellulosemasse, verwendet, wobei das polymere Retentionshilfsmittel und das kationische Dispersionscopolymerisat, jeweils bezogen auf deren Polymerengehalt, im Gewichtsverhältnis von 0,2:1 bis 0,01:1 eingesetzt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von geleimtem säurefreiem Rohpapier aus rohen Zellulosefasern in üblicher wäßriger Suspension durch Masseleimung bei pH-Werten von 6,5 bis 7,5 unter Verwendung einer wäßrigen kationischen Kunststoffdispersion als Leimungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man als Leimungsmittel eine wäßrige kationische Copolymerisatdispersion entweder gleichzeitig mit einem polymeren Retentionshilfsmittel oder vorzugsweise nach erfolgter Vordosierung des polymeren Retentionshilfsmittels, vorzugsweise bei normaler Temperatur, unter intensivem Rühren mit der wäßrigen Rohzellulosefasersuspension vermischt, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, gegebenenfalls von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, wobei die kombinierte Verwendung der wäßrigen kationischen Copolymerisatdispersion mit dem polymeren Retentionshilfsmittel, die

Einsatzmengen, Zusammensetzungen und Eigenschaftsmerkmale den Spezifikationen in den Ansprüchen 1 bis 6 entsprechen, und man das geleimte säurefreie Rohpapier in üblicher Weise isoliert und trocknet.

8. Säurefreies, in der Masse bei neutralem pH-Wert geleimtes Rohpapier in Form von flächigen Bahnen, Tafeln oder Formkörpern oder in Form von Flocken oder Vliesen, hergestellt nach dem Verfahren von Anspruch 7 unter Verwendung von Neutralleimungsmitteln nach Ansprüchen 1 bis 6.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 6422

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DATABASE WPIL,NØ 89-133674,Derwent Publications & JP-A-1077698 (KURITA WATER) 23-03-89 * Die ganze Zusammenfassung *	1	D 21 H 17/45
A	US-A-4 717 758 (MASATOMI OGAWA ET AL) * Ansprüche 1-8 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		11 Dezember 90	
		Prüfer	
		FOUQUIER J.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

[illegible]

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26

CONFIDENTIAL

1. *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.

2004-2005

[illegible]

1. General Information
 2. Background
 3. Objectives
 4. Methodology
 5. Results
 6. Conclusions
 7. References
 8. Appendices
 9. Index
 10. Summary

02/24/10 - 02/20/10 30% 0.00%

method of the author (1960: 115)
 1960 method 1960

[illegible]

DATE: 11/11/2000

1948-1949

[illegible]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BLANK (USPTO)

STOCKS TO GO: 100,000

$$f_{\alpha} = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} e^{i(\alpha - x) \cdot \xi} d\xi$$
$$\{f_{\alpha}^{\beta}\}_{\alpha \in \mathbb{N}} \subseteq \mathcal{C}_c(\mathbb{R}^n) \text{ such that } f_{\alpha}^{\beta} \rightarrow 0 \text{ in } \mathcal{C}_c(\mathbb{R}^n) \text{ as } \alpha \rightarrow \infty.$$

$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} = \frac{1}{2^n}$

NOTE: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$.

[illegible][illegible]